UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
(Mention Sciences)

PAR

M. ANDRÉ HUSSON

Ingénieur-Chimiste I. C. N.
Licencié ès Sciences

1re **THÈSE.** — **Hydrogénation catalytique par le noir de platine.**
— **Application à l'acide cinnamique et ses dérivés.**
— **Contribution à l'étude des empêchements stériques**

2e **THÈSE.** — **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 12 Novembre 1923 devant la Commission d'Examen

Président : M. GUNTZ.
Examinateurs { MM. VAVON.
TRAVERS.

NANCY
IMPRIMERIE LORRAINE, RIGOT & Cie

1923

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. André HUSSON

Ingénieur-Chimiste I. C. N.
Licencié ès Sciences

1re **THÈSE.** — **Hydrogénation catalytique par le noir de platine.**
— **Application à l'acide cinnamique et ses dérivés.**
— **Contribution à l'étude des empêchements stériques.**

2e **THÈSE.** — **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 12 Novembre 1923 devant la Commission d'Examen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Président : M. GUNTZ.
Examinateurs { MM. VAVON. TRAVERS.

NANCY
IMPRIMERIE LORRAINE, RIGOT & Cie

1923

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. PETIT.

Assesseur : M. GAIN.

Professeurs honoraires : MM. HALLER, BLONDLOT, CARTAN, BLAISE, LE MONNIER, THOULET, MULLER

Chargé de cours honoraire : M. MILLOT.

Professeurs :

MM.	
PETIT	Chimie agricole.
VOGT	Mathématiques appliquées.
GUNTZ	Chimie minérale.
CUÉNOT	Zoologie.
N.	Chimie.
GAIN	Botanique.
GUTTON	Physique.
GUYOT	Chimie tinctoriale (en congé).
HUSSON	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT	Electrotechnique.
N.	Géologie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
DARMOIS (E.)	Physique.
VAVON	Chimie organique.
TRAVERS	Chimie industrielle.
N.	Minéralogie.
DARMOIS (G.)	Analyse supérieure.
BOUIN	Zoologie appliquée.
CROZE	Physique.
GRUMBACH	Physique.

Chargés de Cours :

COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
JOLY	Géologie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.

Maîtres de Conférences :

MOREAU	Botanique.
MENTRÉ	Mécanique appliquée.

Secrétaire : M. BERTRAND.

A MES PARENTS

A MES FRÈRES ET MES AMIS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

MONSIEUR G. VAVON

Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences
de l'Université de Nancy.

Hommage respectueux.

PREMIÈRE THÈSE

Hydrogénation catalytique par le noir de platine.

Application à l'acide cinnamique et ses dérivés.

Contribution à l'étude des empêchements stériques.

INTRODUCTION

HISTORIQUE DE L'EMPÊCHEMENT STÉRIQUE

Les réactions caractéristiques des fonctions de certains corps ne se produisent pas toujours avec la même facilité.

En 1879, Menschutkin (1), en étudiant la vitesse d'éthérification d'un grand nombre d'alcools et d'acides, arriva à la conclusion suivante :

La vitesse d'éthérification des acides et alcools dépend essentiellement de la structure de la molécule.

En 1894, Victor Meyer (2), en étudiant l'éthérification des acides aromatiques, retrouva des résultats analogues :

Dans les acides benzoïques, où le radical CO^2H est situé entre deux radicaux en ortho, tels que Br-Cl-NO^2, l'acide n'est pas éthérifié par la méthode habituelle : il faut passer par le sel d'argent et traiter celui-ci par l'iodure alcoolique.

Il explique cet empêchement par l'hypothèse suivante :

Si l'on considère la molécule dans l'espace, les radicaux reliés aux carbones voisins de la fonction acide, empê-

(1) *Lieb. Ann.* 195, p. 334, 197, p. 193.
(2) *Ber.* 27, p. 510.

chent, par le volume qu'ils occupent, l'accès du radical alcoolique sur la fonction acide.

La cause de l'empêchement est donc d'ordre stérique.

Depuis l'énoncé de cette théorie, ont paru de nombreux mémoires, les uns la confirmant, d'autres semblant la détruire.

Sudborough (1) a montré que, dans les acides gras, la vitesse d'éthérification diminue à mesure que la chaîne se ramifie.

D'après Fritz Baum (2), les cétones aromatiques disubstituées en ortho donnent très difficilement des oximes et phénylhydrazones.

V. Meyer (3) et Sudborough (4) ont trouvé que les chlorures d'acides aromatiques orthodisubstitués sont difficiles à transformer en acides par l'eau.

A côté de ces exemples qui confirment la théorie de Meyer, il en est d'autres qui la contredisent.

Goldschmidt et Iungelrechsen (5) constatèrent que la réduction des acides ou amines aromatiques orthonitrés était plus facile que celle de leurs isomères méta ou para.

De même Cohen et Miller (6) montrèrent que les substitutions en méta rendent plus difficile l'oxydation des chaînons latéraux que les substitutions en ortho.

Pour expliquer ces anomalies, on créa d'autres théories, dont la plus importante est celle de Michael (7) qui

---

(1) *Chem. Soc.* 75, 467.
(2) *Ber.* 28, 3207.
(3) *Ber.* 27, 3153.
(4) *Chem. News.* 71, 239.
(5) *Zeitschr. f. Ph. Ch.* 48, 435.
(6) *Proc. Chem. Soc.* 20, 11.
(7) *Ber.* 39, 2139. — 42, 310 et 3157.

explique l'influence des radicaux par leur caractère électrique positivant ou négativant. Il donne, à l'appui de cette théorie, le fait que l'halogénation d'un carbure gras, par exemple, est d'autant plus difficile que celui-ci, de nature électropositive, est neutralisé par Br ou Cl, qui sont des radicaux négatifs. Inversement, plus la partie positivante est grande, plus l'halogénation se fait vite.

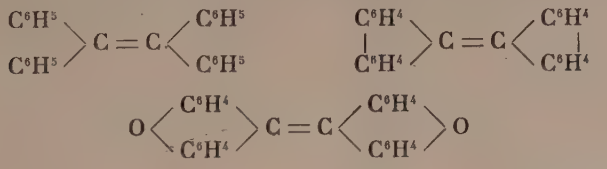
Nef (1) unit les théories extrêmes en disant que les radicaux influent par leur volume et leur nature chimique, le phénomène observé étant la résultante de ces deux influences.

En résumé, dans le cas où les substituants sont des radicaux à grande affinité chimique, si l'on ne considère que les radicaux aliphatiques saturés, la théorie de l'empêchement stérique se trouve vérifiée.

Etude de la double liaison

Parmi les nombreuses réactions d'addition de la double liaison, les auteurs n'ont étudié que la fixation du brome et un peu celle de l'hydrogène.

Fixation du brome : D'après Biltz (2) le tétraphényléthylène ne fixe pas le brome, tandis que d'autres corps, contenant quatre radicaux phényles, le fixent facilement.



(1) *Lieb. Ann.* 298, 207.
(2) *Lieb. Ann.* 296, 31.

La différence entre ces deux derniers corps, qui fixent le brome et le tétraphényléthylène, est que celui-ci possède des groupements phényles libres qui peuvent empêcher, par leur volume, l'accès du brome. Il fixe au contraire l'hydrogène, ce qui confirme la théorie de Meyer, le volume de l'hydrogène étant très petit et pouvant atteindre la double liaison.

S. Reich, Arans, Potock et Tempel (1) étudient la fixation du brome sur les acides chlorobromocinnamiques isomères :

$$ClC^6C^4 - CH = CBr - CO^2H$$

ayant le chlore en ortho, méta ou para, et chacun se trouvant sous les deux formes cis et trans. Il résulte de leurs travaux que la forme trans (par rapport au noyau et à la fonction acide) fixe Br le plus difficilement.

La position ortho augmente considérablement la difficulté de fixation. La position para n'a aucune influence.

C.-F. Duin (2) étudie l'addition du brome sur les acides monosulfocinnamiques et leurs sels de soude. Il résulte de ses travaux que la position occupée par le groupement sulfonique ne modifie que faiblement la vitesse de fixation du brome en comparaison du ralentissement énorme causé par la nature chimique même de ce groupement.

D'après Hugo Bauer (3), la facilité de fixation du brome sur la double liaison est diminuée quand les deux carbones voisins sont reliés à des radicaux $CO^2H - C^6H^5$. $Cl - CN$.

Il conclut que l'addition du brome dépend de l'influence négativante des radicaux.

---

(1) *Helv. Chim.* Acta 3, 793 (1920).
(2) *Recueil Chim. Pays-Bas* 41, 402.
(3) *Ber.* 37, 3137.

Des exemples précédents, il résulte que, si le volume des radicaux joue un rôle dans la vitesse de fixation du brome, leur nature chimique joue un rôle plus important.

Pour pouvoir tirer des conclusions au point de vue de l'empêchement stérique, il faut comparer entre eux des corps dont les radicaux soient de même nature et de faible affinité chimique.

Des travaux importants dans cette voie ont été publiés récemment par S. Reich, R. Van Vyck (1), qui ont étudié la fixation du brome sur les dérivés du styrolène obtenus en remplaçant un atome d'hydrogène par des radicaux alcoylés de même nature électropositive, mais différents par leur masse et leur volume.

Ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

I. — L'introduction d'un radical alcoylé augmente la vitesse de fixation; une double substitution l'augmente encore davantage;

II. — Quand la chaîne s'allonge, qu'elle soit droite ou ramifiée, la vitesse diminue de façon sensible;

III. — La structure cyclique de la chaîne augmente la facilité d'addition.

Tous les radicaux substitués ayant même nature chimique, les différences observées ne peuvent être attribuées qu'à des facteurs d'ordre stéréochimique se rattachant à la masse ou au volume des radicaux.

Sudborough et John Thomas (2) ont montré que :

I. — En série grasse, l'introduction, dans un acide éthylénique, du radical CH^3, attaché aux atomes de car-

(1) *Helv. Chim.* Acta 4242 (1921).
(2) *Chim. Sec.* 97, 715 et 2450.

bone entre lesquels se trouve la double liaison, facilite la fixation du brome ;

II. — L'éthérification de l'acide pour un alcool méthylique ou éthylique ne fait varier que très faiblement la vitesse de fixation.

S. Kleiner (1) a étudié la fixation du brome sur des carbones isomères (heptènes). Il est arrivé aux mêmes conclusions :

Plus le nombre des radicaux liés à la double liaison augmente, plus la vitesse de fixation du brome augmente.

On peut conclure de toutes ces expériences que la fixation du brome n'obéit pas aux lois de l'empêchement stérique, puisque l'accumulation de radicaux méthyle ou éthyle augmente la facilité d'addition.

Fixation de l'hydrogène : Le premier travail paru sur la fixation de l'hydrogène est celui de M. Détrie (2), qui a comparé quelques dérivés éthyléniques du camphre et a trouvé des résultats en accord avec la théorie de l'empêchement stérique.

Le travail que je me suis proposé de faire est l'étude de la fixation de l'hydrogène sur la double liaison :

a) De l'acide cinnamique et ses homologues obtenus en fixant un ou deux radicaux CH^3 sur les carbones de la liaison éthylénique, c'est-à-dire les acides α méthyle, β méthyl et α β diméthylcinnamiques ;

b) D'une série d'éthers, méthylique, éthylique, isobutylique et cyclohexylique de l'acide cinnamique, pour voir

---

(1) Thèse de doctorat. Nancy 1923.
(2) Thèse de doctorat, Nancy 1922.

si l'influence de ces substitutions est en accord avec la théorie de l'empêchement stérique.

Dans les deux premiers chapitres j'ai exposé les deux méthodes qui m'ont permis de comparer l'affinité des corps étudiés pour l'hydrogène.

Le troisième chapitre traite des procédés de préparation que j'ai utilisés pour obtenir les éthers cinnamiques et les acides métylcinnamiques que je m'étais proposé d'étudier.

Le quatrième chapitre est consacré à l'application des méthodes précédentes aux corps ci-dessus et termine par quelques conclusions sur l'empêchement stérique.

Dans le dernier chapitre j'ai étudié le rôle de l'oxygène dans l'hydrogénation catalytique du platine.

Toutes mes expériences d'hydrogénation ont été faites par le procédé indiqué par M. Vavon (1) :

Le corps à hydrogéner, dissous dans un solvant approprié, est placé dans une fiole conique fixée sur une machine à secousses mue par un moteur électrique dont le régime est maintenu constant à l'aide d'un rhéostat.

La fiole conique est reliée, par une tubulure latérale, à un gazomètre plein d'hydrogène (appareil Deville gradué) indiquant à chaque instant le volume de gaz absorbé.

Le goulot de la fiole est fermé par un bouchon de liège traversé par un tube de verre plongeant dans le liquide et servant à faire des prélèvements dans le cours d'une expérience.

J'ai apporté tous les soins nécessaires à assurer l'étanchéité de l'appareil pour obtenir le maximum de précision dans les mesures.

---

(1) Thèse de doctorat, Paris 1913, p. 21.

Avant de commencer l'exposé de ces recherches, je tiens tout particulièrement à remercier M. le professeur Vavon, qui m'a inspiré ce travail et m'a guidé au cours de son exécution. Qu'il veuille bien me permettre de lui exprimer ici ma plus vive reconnaissance et mon respectueux dévouement.

Je prie aussi M. le professeur Guntz, directeur de l'Institut Chimique, d'accepter mes plus vifs remerciements pour toutes les facilités que j'ai eues au Laboratoire de Chimie organique.

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHE D'UN PROCÉDÉ PERMETTANT LE CLASSEMENT DES CORPS D'APRÈS LEUR AFFINITÉ POUR L'HYDROGÈNE

Le procédé le plus simple qui vient à l'idée pour comparer une série de corps au point de vue de leur affinité pour l'hydrogène est de les hydrogéner séparément avec un même échantillon de platine et de comparer entre elles les vitesses obtenues. Mais la lecture du volume d'hydrogène absorbé ne correspond pas toujours à la vitesse vraie qui mesure l'affinité du corps pour l'hydrogène.

En effet, d'après les expériences de M. Vavon (1) sur le mécanisme de la catalyse il y a deux phases à considérer :

I. — Le platine s'empare de l'hydrogène avec une vitesse V qui ne dépend que de l'état du catalyseur et de la nature du solvant.

(1) Thèse de doctorat, Paris, p. 89.

II. — Le corps mis en œuvre enlève l'hydrogène au platine avec une vitesse U, variable avec les corps considérés et leur concentration.

La vitesse mesurée sera donc la résultante de U et V.

a) Si U est beaucoup plus grand que V et lui reste supérieur jusqu'à la fin, malgré la fatigue du platine, la vitesse enregistrée sera égale à V, indépendante du corps réduit et ne dépendant que de l'état du catalyseur.

Ceci explique pourquoi, avec les corps faciles à hydrogéner (pinène, limonène, cyclohexène), la vitesse d'absorption reste constante jusqu'à la fin et se termine par un arrêt brusque.

b) Si U et V sont du même ordre de grandeur, au cours de l'hydrogénation, l'abaissement de concentration du corps, et surtout la fatigue du platine, auront pour effet de diminuer U et V et, par suite, la vitesse globale.

On observera donc une vitesse diminuant brusquement et pouvant même s'annuler avant la fin de l'opération si le catalyseur n'est pas assez actif : c'est le cas le plus général.

En résumé, la vitesse globale ne donne pas toujours une idée de l'affinité du corps pour l'hydrogène (cas où U est très grand par rapport à V).

Le procédé est donc à rejeter.

Seuil d'hydrogénation : Des expériences d'hydrogénation de différents corps avec des quantités de platine de plus en plus petites m'ont montré qu'il semblait exister, pour chaque corps, une limite du poids de platine variable avec le corps considéré, au-dessous de laquelle l'hydrogénation n'est plus mesurable.

J'ai été alors amené à considerer, non plus la vitesse, mais la limite d'hydrogénation, déterminée par des conditions telles que la vitesse soit pratiquement nulle.

On peut arriver à ce résultat, pour un corps déterminé, avec un même platine :

I. — Soit en diminuant la quantité de platine jusqu'à ce que l'absorption ne soit plus mesurable.

II. — Soit en affaiblissant son activité par un procédé quelconque jusqu'à obtention du même résultat.

D'où deux procédés qui m'ont permis l'étude de cette limite.

Recherche de la limite d'hydrogénation en agissant sur la quantité de platine

Voici les résultats d'une hydrogénation de 5 gr. 5 de nitrobenzène dans 100 cm^3 d'alcool avec des quantités de platine de plus en plus petites.

POIDS de platine	TEMPS EN MINUTES POUR FIXER 0 l. 1			
0g3	1 3/4	1 3/4	1 3/4	2
0 2	2 3/4	2 3/4	2 3/4	3
0 15	5	5	5	5 1/4
0 12	7	7 1/2	8	9 1/2
0 08	15	23	»	»
0 06	40	»	»	»
0 05	70	»	»	»

La vitesse est d'abord proportionnelle au poids de platine, puis décroît très vite, jusqu'à devenir pratiquement nulle pour un poids de 0 gr. 05.

Il apparaît donc un *seuil d'hydrogénation*.

Pour expliquer cet arrêt brusque on se trouve en présence de deux hypothèses possibles :

I. — Ou bien le seuil existe réellement, c'est-à-dire que le corps considéré exige, pour s'hydrogéner, la présence d'une quantité de platine supérieure à un certain minimum.

II. — Ou bien cet arrêt est dû à la présence d'un poison qui, affaiblissant de façon peu sensible l'activité du catalyseur dans le cas de doses moyennes, annihile complètement son action dans le cas de faibles doses.

Lorsque, dans l'une des expériences précédentes avec le nitrobenzène, on arrête l'hydrogénation et décante la solution que l'on verse sur le même poids de platine prélevé sur le même échantillon, on observe une augmentation notable de la vitesse d'hydrogénation. Il faut donc se ranger à la deuxième hypothèse et admettre que, la première fois, le platine est affaibli par la présence d'un poison se trouvant dans le solvant ou dans le corps lui-même et qu'il absorbe ce poison pendant l'agitation.

Le nouvel échantillon de platine, en présence de cette solution débarrassée de son poison, se trouve ainsi posséder une activité plus grande, et l'hydrogénation reprend avec une vitesse plus rapide.

L'expérience a montré que, pour des quantités de platine inférieures à 0 gr. 1, une décantation ne suffit pas à enlever tout le poison ; aussi, doit-on renouveler l'opération plusieurs fois, en agitant, pour être certain de l'avoir absorbé totalement.

Voici les résultats obtenus avec 5 gr. 5 de nitrobenzène dans 100 cm³ d'alcool.

POIDS de platine	TEMPS EN MINUTES POUR FIXER 0 l.1				
0g13	. . . . .	6 1/2	7	7 1/2	8
	Après une décantation. . .	2 1/4	2 1/4	2 1/4	2 1/4
0 10	. . . . .	3 1/2	13 1/2	18 1/2	20
	Après une décantation. . .	3 1/2	3 1/2	3 1/2	4
0 08	. . . . .	12	20		
	Après une décantation. . .	4 1/2	5	5	5 3/4
0 06	. . . . .	40			
	Après une décantation. . .	25	50	50	
	Après deux décantations. .	7	8	9	11
0 05	. . . . .	70			
	Après une décantation. . .	18	50		
	Après deux décantations. .	13	14	17	
0 04	. . . . .	non mensurable			
	Après une décantation. . .	85			
	Après deux décantations. .	31	56		
	Après trois décantations. .	19	25		
0 03	. . . . .	non mesurable			
	Après une décantation. . .	non mesurable			
	Après deux décantations. .	80			
	Après trois décantations. .	30			
0 02	Après quatre décantations .	48			

Ce tableau montre que :

I. — L'action du poison est d'autant plus sensible que le poids de platine est plus faible.

II. — Le seuil d'hydrogénation semble disparaître quand le solvant est pur.

Le poison est-il apporté par le solvant ou par le corps lui-même?

Voici les résultats obtenus en faisant varier le volume du solvant :

Avec 1 gr. 75 de nitrobenzène et 0 gr. 1 de platine dans l'alcool :

VOLUME D'ALCOOL	TEMPS EN MINUTES POUR FIXER 0 l. 1			
50 cm³	5 1/2	5 1/2	5 3/4	6
100 —	9	9 1/2	10	
200 —	14	19	23	

La fatigue du platine est proportionnelle à la quantité de poison, et comme le tableau ci-dessus montre qu'elle augmente quand augmente le volume du solvant, on peut admettre que celui-ci contient le poison.

D'autre part, en faisant varier le poids du corps, on observe une fatigue du platine qui varie dans le même sens.

En effet, voici une série d'expériences faites dans 50 cm³ d'alcool en présence de 0 gr. 1 de platine.

POIDS de nitrobenzène	TEMPS EN MINUTES POUR FIXER 0 l. 1			
1g75	5 1/2	5 1/2	5 3/4	6
2 75	8	10	11	12
5 5	10	20	30	
11	12	20	35	

Le corps apporte donc aussi un poison, mais la comparaison des deux tableaux montre que la plus grande part revient au solvant.

J'ai fait d'autres essais avec l'acide acétique, l'éther, l'acétate d'éthyle, qui ont été purifiés soigneusement par distillation fractionnée. L'expérience a montré nettement que tous contiennent un poison pour le platine. En effet :

Avec l'acide acétique : 2 gr. 75 de nitrobenzène et 0 gr. 1 de platine :

VOLUME du solvant	TEMPS EN MINUTES POUR FIXER 0 l. 1	
50 cm³	. . . . .	13	13 1/2
200 —	. . . . .	65	
	Après une décantation.	4 1/2	4 1/2

Cette expérience est encore plus nette qu'avec l'alcool pour mettre en évidence la présence du poison apporté par le solvant.

Dans cette expérience, en effet, ainsi que dans les deux qui vont suivre, le nitrobenzène employé a été agité préalablement en présence de platine pour enlever le peu de poison qu'il contient : c'est donc seul celui apporté par le solvant qui agit.

Avec l'éther : 2 gr. 75 de nitrobenzène dans 50 cm³ d'éther :

POIDS de platine	TEMPS EN MINUTES POUR FIXER 0 l. 1		
0g5	. . . . .	2 1/2	2 1/2	2 1/2
0 2	. . . . .	30		
	Après une décantation.	4		
0 1	. . . . .	non mesurable		
	Après une décantation.	4	4	

Avec l'acétate d'éthyle : 2 gr. 75 de nitrobenzène dans 50 cm³.

POIDS de platine	TEMPS EN MINUTES POUR FIXER 0 l. 1
0g2	 65
	Après une décantation. 3
0 1 -	. . . . . non mesurable
	Après une décantation. 35

Ce tableau montre que le poison du solvant est capable d'arrêter l'hydrogénation même pour des doses de platine de l'ordre du décigramme.

Purification des solvants : Par distillation fractionnée, avec une bonne colonne, on peut enlever à l'alcool une faible partie de son poison. En effet :

En hydrogénant 3 grammes d'acide cinnamique dans 100 cm³ d'alcool rectifié, en présence de 0 gr. 5 de platine, j'ai fixé les 25 cm³ successivement en 3-5-6-6, minutes.

En opérant sur 100 cm³ d'alcool prélevés sur le mélange des résidus de distillation, j'ai fixé, en présence du même poids d'un échantillon de platine de même activité, les 25 cm³ en 4 1/2-7-9-13 minutes, c'est-à-dire avec une vitesse légèrement inférieure à la précédente et tombant brusquement, indiquant une plus grande fatigue du platine, et, par suite, la présence d'une plus grande quantité de poison dans les produits résiduaires.

Dans le cas de l'acide acétique, la rectification ou la cristallisation n'enlèvent pas de quantités appréciables de poison.

Le seul procédé de purification du solvant est son agitation préalable, en atmosphère d'hydrogène, en présence de platine.

Donc, lorsque dans une hydrogénation par le noir de platine on veut employer un solvant pur, il suffit de l'agiter quelques instants en atmosphère d'hydrogène, en présence de platine, à raison de quelques grammes d'un échantillon d'activité moyenne pour un litre de solvant.

Recherche de la limite d'hydrogénation en agissant sur la qualité du platine

Il ressort des expériences précédentes que la limite d'hydrogénation n'apparaît pas lorsqu'on utilise des solvants purs : elle est très nette, au contraire, lorsque ceux-ci contiennent un poison qui fatigue le platine.

Une telle fatigue peut être provoquée par différents procédés : emploi prolongé du platine dans les opérations catalytiques ; chauffage à température élevée ou empoisonnement partiel par addition d'une substance convenable.

C'est à ce dernier procédé que je me suis arrêté, parce qu'il m'a paru capable de pouvoir donner le plus de précision.

Pour étudier la limite d'hydrogénation en agissant sur la quantité de platine, j'employais un solvant contenant une certaine quantité d'un poison, sur la nature duquel je n'avais aucune donnée et dont je n'étais pas maître. Il est évident qu'il serait préférable d'avoir un solvant pur, toujours identique à lui-même, dans lequel on pourrait introduire des quantités connues d'un poison connu, agissant alors sur la dose de poison au lieu d'agir sur celle du platine, pour atteindre la limite d'hydrogénation.

Choix du poison : Je me suis adressé au sulfure de carbone signalé comme un poison très actif du platine colloïdal par Bredig et Ikeda (1).

J'emploie des liqueurs titrées de plus en plus diluées de sulfure de carbone dans l'acétate d'éthyle et je verse, au cours d'une hydrogénation, par le tube central de la fiole conique, des quantités croissantes de ces solutions titrées en empoisonnant systématiquement le platine jusqu'à ce que la vitesse d'hydrogénation ne soit plus mesurable, c'est-à-dire de l'ordre des fuites de l'appareil (environ 5 cm^3 en 30 minutes d'agitation). Cette façon d'opérer donne une idée de l'ordre de grandeur des quantités de poison à introduire pour obtenir l'arrêt d'hydrogénation.

J'ai choisi alors quatre corps possédant des affinités différentes pour l'hydrogène et j'ai essayé de les classer d'après la quantité de sulfure de carbone qu'il faut ajouter pour arrêter leur hydrogénation.

Voici les résultats obtenus dans cette série d'expériences faites en présence d'un même échantillon de platine, dans l'alcool privé de son poison :

Avec 3 gr. 6 de *cyclohexène* dans 50 cm^3 d'alcool en présence de 0 gr. 2 de platine, la limite a été atteinte après addition de 1 mgr. 1 de sulfure de carbone ;

Avec 5 gr. 5 de *nitrobenzène* dans 50 cm^3 d'alcool, en présence de 0 gr. 2 de platine, il a fallu ajouter 0 mgr. 8 de sulfure de carbone ;

L'acide cinnamique, en présence de 0 gr. 2 de platine, donnait une vitesse initiale trop faible ; avec 0 gr. 4 de platine la limite fut atteinte après addition de 1 mgr. 1.

---

(1) Zeit, *Phys. Ch.* 37. 1 à 68 (1901).

Un dernier exemple avec *l'acétophénone*, toujours en solution dans 50 cm³ d'alcool, en présence de 0 gr. 2 de platine, donna une limite atteinte pour 0 mgr. 4 de sulfure de carbone.

Pour rendre toutes ces expériences comparables, il faut vérifier qu'il y a proportionnalité entre la quantité de platine mise en œuvre et le poids de sulfure de carbone à ajouter pour obtenir l'arrêt d'hydrogénation. L'expérience l'a confirmé. En effet :

Avec 5 gr. 5 *d'acide cinnamique* dans 50 cm³ d'alcool, en présence de 0 gr. 4 de platine, il fallait 1 mgr. 1 de sulfure de carbone.

En présence de 0 gr. 8 de platine il a fallu 2 mgr. 3.

1 gr. 2 de platine ont exigé 3 mgr. 5, nombres qui sont sensiblement proportionnels à 1, 2, 3.

La méthode d'empoisonnement donne donc, par ordre d'affinité croissante pour l'hydrogène, le classement suivant des quatre corps considérés :

Acétophénone, acide cinnamique, nitrobenzène, cyclohexène.

J'ai fait sur le nitrobenzène, dans les mêmes conditions que précédemment, une expérience détaillée me donnant l'allure de la variation des vitesses d'hydrogénation en fonction des poids de sulfure de carbone ajoutés :

POIDS DE CS^2 en mmg.	TEMPS EN MINUTES POUR FIXER 25 cm³ d'H.	
0	1 1/2	1 1/2
0,1	2	2
0,3	4	4
0,4	6 1/2	
0,5	11 1/2	
0,6	21	
0,7	36	
0,8	85	
0,9	non mesurable	

Conclusions : *Pour chaque corps on obtient donc un poids limite de sulfure de carbone au-dessus duquel cesse l'hydrogénation.*

Cette limite varie avec la nature du corps.

L'expérience a montré qu'elle est indépendante du corps et du volume du solvant pur. Elle varie légèrement avec la nature du solvant et surtout avec la qualité du platine.

De plus, nous avons vu qu'avec un même échantillon de platine elle est proportionnelle au poids de platine employé.

Mécanisme de l'empoisonnement : J'ai voulu me rendre compte de la façon dont agit le sulfure de carbone sur le platine.

Au lieu de l'ajouter par portions successives, je versai d'un seul coup la quantité trouvée suffisante pour arrêter l'opération.

La limite restait la même.

L'action est immédiate : Au bout de quelques minutes d'agitation le sulfure de carbone est totalement absorbé par le platine. En effet :

Après avoir ajouté la quantité de sulfure de carbone suffisante pour arrêter l'hydrogénation et agité quelques minutes, je décante le liquide versé sur le même poids du même échantillon de platine et l'absorption reprend avec la vitesse qu'elle avait avant addition du poison.

Il n'y a donc plus trace de poison dans le liquide.

Comment agit ce poison ? Dans le cas d'empoisonnement partiel, la fixation du sulfure de carbone sur le platine peut se faire de deux façons différentes :

I. — Il met hors d'état un poids déterminé de platine, le reste conservant son activité première.

II. — Son action s'exerce sur tout le platine.

Or, nous verrons tout à l'heure qu'on peut, en incorporant au platine une quantité connue de poison, réaliser un échantillon capable d'hydrogéner certains corps, alors qu'il reste complètement inactif pour d'autres. Nous avons là l'exemple d'un empoisonnement partiel.

Ce résultat ne peut pas s'expliquer facilement par la première hypothèse car, après addition du poison, s'il restait des particules actives du platine, l'hydrogénation ne cesserait pas brusquement, on devrait avoir un simple ralentissement ; or, l'expérience montre qu'elle cesse brusquement ; la deuxième hypothèse est donc plus en accord avec les faits d'expérience.

Quantité de poison que peut absorber le platine : Dans le cas d'empoisonnement total, j'ai voulu voir si le poids de sulfure de carbone que peut fixer le platine est indépendant du corps en présence.

J'ai vérifié d'abord que, en présence de cyclohexène, un des corps le plus facilement hydrogénable, le platine n'est pas capable de fixer une quantité de sulfure de carbone supérieure à celle correspondant à l'arrêt de l'hydrogénation.

Pour cela, après avoir atteint cette limite en présence de cyclohexène, j'ajoute 0 mgr. 2 de sulfure de carbone et j'agite une demi-heure. En décantant comme précédemment et versant la solution sur le même poids d'un même échantillon de platine, l'absorption reprend à la même vitesse que si les 0 mgr. 2 de sulfure de carbone avaient été ajoutés à ce nouveau platine.

Le premier platine n'a donc pas fixé les 0 mgr. 2 en excès.

En présence d'un corps difficilement hydrogénable, comme l'acétophénone, l'expérience montre que le platine

est capable d'absorber la même quantité de sulfure de carbone qu'en présence de cyclohexène. En effet :

Avec le cyclohexène, dans 50 cm³ d'alcool, en présence de 0 gr. 2 de platine, j'obtenais la limite pour 1 mgr. 1 de sulfure de carbone.

Avec l'acétophénone, dans les mêmes conditions, la vitesse initiale étant de 10 cm³ en une minute, j'obtenais l'arrêt après addition de 0 mgr. 4 de sulfure de carbone. En ajoutant un excès de 0 mgr. 7, c'est-à-dire une quantité totale de 1 mgr. 1, limite maximum que peut fixer dans ces conditions le platine en présence de cyclohexène, l'expérience montre qu'elle est entièrement absorbée car, après agitation de dix minutes et décantation du liquide versé sur 0 gr. 2 du même platine, les 10 cm³ sont fixés en une minute.

Conclusions : *Le platine peut absorber totalement et immédiatement une quantité de sulfure de carbone indépendante du corps en présence et égale à celle correspondant à l'arrêt de l'absorption d'hydrogène pour le cyclohexène, un des corps les plus facilement hydrogénables, mais il n'est pas capable d'en fixer plus.*

Le platine ainsi empoisonné peut être régénéré en partie et catalyser de nouvelles hydrogénations en employant la *méthode de* M. Vavon (1) permettant de rendre au platine fatigué son activité première.

Il suffit d'un lavage à l'éther, chauffage prolongé à l'étuve vers 150° et d'une exposition à l'air.

Le sulfure de carbone ne se combine donc vraisemblablement pas chimiquement au platine : c'est une simple adsorption du gaz à la surface du catalyseur.

---

(1) Thèse de doctorat, Paris 1913, p. 22.

Application de la méthode d'empoisonnement à la formation d'un platine d'activité déterminée : Il résulte des expériences précédentes sur les quatre corps étudiés : acétophénone, acide cinnamique, nitrobenzène et cyclohexène, que le platine ayant absorbé la quantité de sulfure de carbone suffisante pour arrêter l'hydrogénation de l'acétophénone doit conserver ses propriétés catalytiques vis-à-vis du cyclohexène :

On peut donc réaliser un échantillon capable d'hydrogéner certains corps, alors qu'il est complètement inactif pour d'autres.

Cette propriété a été indiquée autrefois par M. Vavon (1) dans un travail sur le limonène, le platine étudié ayant été rendu, par chauffage, incapable d'hydrogéner la double liaison du noyau, tandis qu'il hydrogénait facilement celle du chaînon isopropényle.

L'empoisonnement partiel du platine par le sulfure de carbone m'a permis de confirmer ces résultats dans plusieurs expériences :

I. — *Acétophénone, Cyclohexène :*

50 cm³ d'alcool en présence de 0 gr. 2 de platine	temps en minutes pour fixer 25 cm³
5 gr. d'acétophénone	6 7 1/2 9
Addition de 0 mg. 4 de sulfure de carbone . .	Arrêt d'absorption
— de 1 gr. de cyclohexène	3 1/2 4 4 4

Le premier échantillon de platine était capable d'hydrogéner l'acétophénone et, *a fortiori*, le cyclohexène.

Après addition de sulfure de carbone, il n'hydrogène plus l'acétophénone, mais il hydrogène encore le cyclohexène.

(1) *Bull.* (1914), 15, 287.

II. — *Œnantol-nitrobenzène.*

50 cm³ d'alcool en présence de 1 gr. de platine	temps en minutes pour fixer 25 cm³
5 gr. d'œnantol.	2 3 1/2 4
Addition de 0 mg. 75 de sulfure de carbone.	Arrêt d'absorption
— de 3 gr. de nitrobenzène	2 1/2 2 3/4 2 3/4 3

III. — *Acide cinnamique, cyclohexène.*

50 cm³ d'alcool en présence de 0 gr. 4 de platine	temps en minutes pour fixer 25 cm³
5 gr. 5 d'acide cinnamique.	3 3 3 1/2
Addition de 0 mg. 75 de sulfure de carbone.	Arrêt d'absorption
— de 2 gr. de cyclohexène.	3 3 1/2 4

IV. — *Propione, pipéronal, nitrobenzène.*

J'ai réussi à faire dans cette expérience trois hydrogénations successives, c'est-à-dire communiquer à l'échantillon de platine employé trois activités différentes lui permettant d'hydrogéner d'abord la propione, puis le pipéronal, à l'exclusion de la propione, et enfin le nitrobenzène à l'exclusion des deux autres.

50 cm³ d'acide acétique en présence de 3 gr. de platine	temps en minutes pour fixer 25 cm³
5 gr. de propione.	3 1/2 4 4 4 1/2
Addition de 2 mg. 3 de sulfure de carbone.	Arrêt d'absorption
— de 2 gr. de pipéronal	3 3 3 1/2 4
— de 1 mg. 4 de sulfure de carbone.	Arrêt d'absorption
— de 2 gr. de nitrobenzène	1 1/2 1 1/2 2 2

Conclusions : *Les expériences précédentes montrent que chaque corps exige, pour s'hydrogéner, un platine d'activité supérieure à un certain minimum, variable d'un corps à l'autre.*

On pourra donc, dans un mélange de deux corps hydrogénables possédant des affinités différentes pour l'hydrogène, fixer l'hydrogène sur l'un deux, sans toucher à l'autre.

Cette méthode d'empoisonnement, dans la recherche des limites d'hydrogénation, est relativement peu précise :

Elle ne permet pas le classement d'un groupe de corps ayant des affinités voisines, et c'est ce manque de précision qui m'a empêché de l'adapter à la recherche de l'affinité.

Application au mécanisme de la catalyse : Si nous essayons d'interpréter les expériences précédentes dans l'hypothèse de la formation transitoire d'un hydrure de platine, nous aurons, dans la dernière expérience, trois hydrures différents : l'un capable de réagir sur la propione, acétophénone et nitrobenzène, l'autre ne réagissant que sur les deux derniers à l'exclusion de la propione, et enfin un troisième hydrure, n'agissant que sur le nitrobenzène.

D'autres expériences pourraient nous amener à augmenter ce nombre trois, et il semble bien difficile d'admettre l'existence d'un aussi grand nombre d'hydrures.

Si l'on suppose qu'il n'existe qu'un seul hydrure à propriétés variant de façon continue, on est amené, pour expliquer cette variation, à faire appel aux phénomènes de dissolution, adsorption, etc., c'est-à-dire à revenir aux interprétations dites « physiques ».

Il est donc plus simple d'expliquer le phénomène ainsi : l'élément de surface du catalyseur adsorbe la

molécule d'hydrogène en lui faisant subir une déformation ; la molécule déformée devient active. Cette déformation est fonction, non seulement de la nature et du rayon de courbure de l'élément de surface, mais aussi des corps déjà adsorbés par cet élément (oxygène, solvant, sulfure de carbone).

Certains favorisent la déformation : c'est le cas de l'oxygène ; d'autres la contrarient : cas du sulfure de carbone.

L'hydrogène sera d'autant moins déformé, c'est-à-dire moins actif, que la quantité de sulfure de carbone adsorbée sera plus grande.

Si le corps exige un hydrogène d'une activité supérieure à un certain minimum, variable d'un corps à l'autre, nous aurons l'interprétation des faits cités plus haut.

CHAPITRE II

EXPOSÉ D'UNE MÉTHODE D'HYDROGÉNATION EN PRÉSENCE D'UN CORPS DE COMPARAISON

Le premier procédé, par empoisonnement du platine, s'étant montré trop peu précis pour permettre un classement des corps au point de vue de leur affinité pour l'hydrogène, je me suis adressé à une méthode de comparaison dont le principe est le suivant :

En hydrogénant en quantités équimoléculaires un mélange du corps à étudier et d'un corps de comparaison, si l'on peut calculer à chaque instant la quantité d'hydrogène fixée sur ce dernier, on en déduit facilement le mode de partage de l'hydrogène entre les deux corps, c'est-à-dire l'affinité de l'hydrogène pour l'un par rapport à l'autre.

Avec un corps étalon déterminé, en répétant l'expérience pour une série de corps, on pourra comparer ceux-ci entre eux.

J'ai choisi, comme base, un corps actif dont l'hydrogénation peut être suivie, par des lectures de rotation au polarimètre, sur des prélèvements du liquide au cours de l'opération.

Un tel corps doit répondre aux trois conditions suivantes :

I. — Fixer un volume bien déterminé d'hydrogène avec une vitesse qui soit du même ordre que celle des corps à étudier ;

II. — Ne pas réagir sur ces corps ;

III. — Donner un hydrure inactif ou possédant un pouvoir rotatoire nettement différent du sien.

Je me suis adressé à l'α *pinène* obtenu par distillation de l'essence de pin d'Alep, dont il est le constituant principal.

Il répond bien aux conditions énoncées. En effet :

I. — Il fixe une molécule d'hydrogène sur la double liaison extérieure avec une vitesse convenable pour les corps étudiés ;

II. — Dans aucun cas son pouvoir rotatoire n'a varié quand je l'ai mélangé aux différents corps avec lesquels il a été comparé ;

III. — Il donne un hydrure dont le pouvoir rotatoire est de même signe et environ moitié du sien.

J'ai vérifié d'abord dans une hydrogénation (20 gr. d'α pinène dans 200 cm^3 d'acétate d'éthyle), en faisant quatre prélèvements dans le cours de l'opération, que les différences de rotation observées dans chaque cas étaient proportionnelles au volume d'hydrogène absorbé.

Mode opératoire : Pour faire un prélèvement au cours d'une hydrogénation, après avoir cessé l'agitation, on établit l'équilibre des pressions dans l'appareil, en maintenant le niveau du liquide, dans la fiole conique, à la même hauteur que dans le vase gradué. On débouche alors le tube central plongeant dans le liquide de la fiole,

on y introduit une pipette de 10 cm^3 et prélève le liquide versé dans un flacon de 10 cm^3, bouché à l'émeri. Il est laissé ainsi à l'abri du contact de l'air jusqu'au lendemain matin, pour que le platine en suspension se dépose et ne gêne pas la mesure polarimétrique.

Je fais ensuite la lecture de la rotation dans un tube de 10 cm. pour la raie jaune du mercure.

Toutes les expériences qui vont suivre ont été faites en employant l'α pinène à la concentration de 1/10 : 4 gr. dans 40 cm^3 d'acétate d'éthyle. Dans ces conditions, la rotation initiale est : $\alpha_{578} = + 5°30'$, et la rotation finale, après hydrogénation totale, $\alpha_{578} = + 2°4'$.

Le corps à étudier doit être inactif et doit fixer, dans les conditions de l'expérience, une molécule d'hydrogène. Il est mélangé en quantités équimoléculaires, c'est-à-dire 1/34 de molécule aux 4 gr. de pinène, et le volume, mesuré soigneusement, est porté à 40 cm^3.

J'ai vérifié que, dans tous les cas, le pouvoir rotatoire du pinène n'est troublé ni par la présence du corps auquel il est mélangé, ni par son hydrure.

Par raison de simplicité, j'arrêtais l'opération après avoir fixé la moitié du volume total d'hydrogène, et je mesurais la rotation.

Mais on peut se demander si le coefficient de partage du gaz est le même en mesurant la rotation à un moment quelconque de la réaction. Si la réaction obéit à la loi « d'action de masse », les deux corps mis en présence fixent à chaque instant l'hydrogène proportionnellement à leur concentration propre et à un certain facteur qui doit être une constante pour un corps déterminé.

Pour vérifier si ce facteur est constant, j'ai hydrogéné un mélange équimoléculaire de pinène et pipéronal en faisant des mesures de rotation au cours de la réaction.

Si x est la concentration du pinène au temps t, et y celle du pipéronal au même instant, la vitesse de réaction est :

$$-\frac{dx}{dt} = K_1 x \qquad -\frac{dy}{dt} = K_2 y \quad \text{ou :} \quad -\frac{dx}{x} K_1 dt \qquad -\frac{dy}{y} = K_2 dt$$

en divisant les 2 équations membre à membre, on tire :

$$\frac{dx}{x} = K\frac{dy}{y} \text{ et, en intégrant : } Lx = Ly + C^{te}$$

On annule la constante d'intégration en prenant au temps t la concentration initiale égale à 1, et la formule devient :

$$\frac{Lx}{Ly} = K$$

Les valeurs de K trouvées : 0,25, 0,25, 0,27, 0,28 varient légèrement au cours de la réaction ; le partage de l'hydrogène entre les deux corps ne semble pas obéir rigoureusement à la loi d'action de masse.

Dans les expériences qui vont suivre, nous ne calculerons pas la valeur de K, mais nous donnerons le résultat du partage de l'hydrogène à la moitié. Elles seront donc toutes comparables entre elles.

Voici une série d'expériences comparées faites avec des corps hydrogénables pris dans les différentes fonctions de la chimie organique, en présence de 1 gramme de platine prélevé sur un échantillon homogène de faible activité.

TEMPS MIS pour fixer 500 cm³	DANS 40 cm³ D'ACÉTATE D'ÉTHYLE		ROTATIONS	POURCENTAGE du corps hydrogéné
3m1/2	4g74 isosafrol	+ 4g α pinène	5°6'	88 %
1 1/2	2g4 cyclhohexène	—	4 58	84
30	4g35 acide cinnamique . .	—	4 28	69
15	4g8 cinnamate de méthyle	—	4 14	62
19	4g4 pipéronal	—	4	56
19	4g4 orthovaniline	—	3 28	50
22	4g7 ac. α méthylcinnamique . .	—	2 56	27
4	2g9 cychlohexanone . . .	—	2 18	6
6	2g5 propione	—	2 4	0

Le volume d'hydrogène fixé était de 720 cm³.

La rotation initiale $\alpha_{578} = + 5°30$ et la rotation finale $\alpha_{578} = + 2°4$.

Les lectures ont été faites dans un tube de 10 centimètres.

J'ai fait ensuite la même série d'expériences avec un platine très actif pour voir si le classement des corps reste le même.

TEMPS MIS pour fixer 500cm3	DANS 40 cm³ D'ACÉTATE D'ÉTHYLE + 0 g 5 de platine		ROTATIONS	POURCENTAGE du corps hydrogéné
7m	4g75 isosafrol	+ 4g α pinène	5° 16	94 %
3	2g4 cyclohexène.	—	5 20	96
89	4k35 acide cinnamique . .	—	4 56	84
36	4g8 cinnamate de méthyle	—	4 42	77
8	4g4 pipéronal.	—	5 14	93
11	4g4 orthovaniline. . . .	—	5	86
48	4g7 ac. α méthylcinnamique. .	—	3 30	40
	2g9 cyclohexanone . . .	—	3 36	43

La comparaison des deux tableaux montre que le classement général reste le même, sauf pour la cyclohexanone, l'orthovaniline et le pipéronal, c'est-à-dire les aldéhydes et cétones qui s'hydrogènent bien plus vite qu'avec le premier échantillon de platine.

En cherchant la cause de cette anomalie, j'ai reconnu que le platine en question contenait du fer.

Or, Faillebin (1) a indiqué dernièrement que le platine contenant de 2 à 3 % de fer hydrogène bien mieux que le platine pur les aldéhydes et cétones, surtout les aldéhydes aromatiques.

Ainsi, tandis que l'hydrogénation de l'aldéhyde benzoïque lui donnait de très mauvais rendements en alcool

(1) C. R. 175, 1077.

avec le platine pur, le platine au fer lui fournit des rendements presque quantitatifs et avec une vitesse bien plus rapide.

J'ai refait deux séries d'hydrogénation des corps précédents, l'une avec un platine contenant 3 % de fer, obtenu en ajoutant du chlorure ferrique au cours de sa préparation, et l'autre avec un platine pur.

I. — *Avec 0 gr. 5 de platine ordinaire :*

DANS 25 cm³ D'ACÉTATE D'ÉTHYLE	ROTATION	POURCENTAGE du corps hydrogéné
1 gr. 2 de cyclohexène + 2 gr. α pinène. .	4° 6'	77 %
2 gr. 2 de pipéronal — . .	3 14'	50 —
2 gr. 2 d'orthovaniline — . .	3 10'	48 —
1 gr. 45 de cyclohexanone — . .	1 46'	5 —

II. — *Avec 0 gr. 5 de platine au fer :*

DANS 25 cm³ D'ACÉTATE D'ÉTHYLE	ROTATION	POURCENTAGE du corps hydrogéné
1 gr. 2 de cyclohexène + 2 gr. α pinène. .	4° 8'	78 %
2 gr. 2 de pipéronal — . .	4 6'	77 —
2 gr. 2 d'orthovaniline — . .	3 44'	66 —
1 gr. 45 de cyclohexanone — . .	2 24'	24 —

La rotation initiale $\alpha_{578} = +4°5$ et la rotation finale $\alpha_{578} = +1°36$.

Nous retrouvons les mêmes anomalies que précédemment et la conclusion à tirer, qui confirme les expériences de Faillebin, est la suivante :

La présence de fer dans le platine facilite énormément l'hydrogénation des aldéhydes et cétones.

Etude du couple pinène-pipéronal : J'ai été amené à étudier spécialement ce couple en recherchant l'influence de la quantité, de la qualité du platine, et celle du solvant, sur le partage de l'hydrogène entre les deux corps.

Toutes causes d'erreur dans les mesures ont été soigneusement évitées : l'échantillon prélevé pour la lecture de rotation était soustrait à l'action de l'air et il a été vérifié que le platine en suspension ne continue pas, après plusieurs jours, une action catalytique sensible capable de modifier la lecture.

Variation du partage de l'hydrogène avec le poids de platine :

4 gr. 4 de pipéronal + 4 gr. α pinène dans 40 cm³ d'acétate d'éthyle :

Avec 1 gr. 5 de platine, la rotation $\alpha = 3^{o}\ 40'$, c'est-à-dire 46 % de pipéronal hydrogéné ;

Avec 2 gr. 7 de platine, la rotation $\alpha = 3^{o}\ 34'$, c'est-à-dire 43 % de pipéronal hydrogéné ;

Avec 4 gr. de platine, la rotation $\alpha = 3^{o}\ 28'$ c'est-à-dire 40 % de pipéronal hydrogéné.

Variation avec la nature du solvant et la qualité du platine :

		ROTATION	% de pipéronal hydrogéné
Dans l'acétate d'éthyle	1 gr. de platine ordinaire.	3° 24'	38 %
	1 gr. de platine au fer . .	4 38'	74 —
Dans l'acide acétique	1 gr. de platine ordinaire.	3 20'	36 —
	1 gr. de platine au fer . .	4 26'	69 —

La quantité de platine et la nature du solvant n'influent donc pas de façon sensible sur le partage de l'hydrogène.

Avec le platine au fer, on retrouve les mêmes résultats que précédemment, c'est-à-dire une forte augmentation de la vitesse d'hydrogénation du pipéronal par rapport à l' α pinène.

Etude du couple pinène-acide cinnamique : C'est le type des couples formés avec les corps que je me suis proposé d'étudier.

J'ai cherché les variations du partage de l'hydrogène en fonction des mêmes facteurs que précédemment, c'est-à-dire la quantité, la qualité du platine et la nature du solvant.

La quantité de platine est sans influence. En effet :

Tandis que 0g5 de platine donnent α = 4°16, c'est-à-dire 64 % d'acide hydrogéné ;

Tandis que 1g de platine donne α = 4°18. c'est-à-dire 65 % d'acide hydrogéné ;

Tandis que 3g de platine donnent α = 4°18, c'est-à-dire 65 % d'acide hydrogéné,

dans l'hydrogénation de 4g35 d'ac. cinnamique + 4g α de pinène dans 80cm³ d'alcool.

Variation de la qualité du platine et de la nature du solvant :

	NATURE DU PLATINE	ROTATION	% D'ACIDE hydrogéné
Acide acétique. . . .	1g de platine ancien.	4°6	59 %
	1g de platine au fer.	4 4	58
Acétate d'éthyle . . .	1g de platine ancien.	4 40	75
	1g de platine au fer.	4 38	74
Alcool.	1g de platine ancien.	4 18	65
	1g de platine au fer.	4 18	65

La qualité et la quantité de platine sont donc sans influence sur le partage de l'hydrogène, seule la nature du

solvant modifie la vitesse d'hydrogénation du pinène par rapport à celle de l'acide.

Ces résultats n'ont rien qui puisse nous étonner, car, dans toute hydrogénation, la vitesse varie avec le solvant employé.

Ils montrent que les deux corps considérés se comportent différemment quand on passe d'un solvant à l'autre.

Comparaison des méthodes. — Leur degré de précision.

Nous avons vu que la première méthode, dans la recherche des limites d'hydrogénation, est relativement peu précise et ne permet de différencier, dans le classement des corps, que ceux possédant des affinités nettement différentes.

La méthode par hydrogénation comparée a l'avantage de permettre des dosages très rapides et, si l'on opère avec toutes les précautions nécessaires, en s'attachant surtout à la mesure exacte des volumes, puisque la rotation est fonction de la concentration, le degré de précision des résultats obtenus n'est limité que par celui des lectures au polarimètre.

L'erreur due à ces lectures, avec l'appareil employé, était de deux minutes d'angle, ce qui correspond à une unité dans le pourcentage d'hydrogène fixé.

L'erreur maximum commise dans la valeur de l'hydrogène est donc de 1 %.

C'est là un degré de précision bien supérieur à celui donné par l'autre méthode.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES ÉTHERS CINNAMIQUES

Parmi tous les corps que j'ai étudiés, deux d'entre eux n'ont pas encore été décrits ; ce sont le *cinnamate de cyclohexyle* et le *phénylpropionate d'isobutyle*, dont j'ai déterminé les constantes.

Les cinnamates de *méthyle, éthyle, isobutyle* furent obtenus avec des rendements de 75-80 %, en chauffant le mélange d'alcool et d'acide en présence d'acide sulfurique.

Cinnamate de cyclohexyle : Senderens (1) a montré que, dans l'éthérification du cyclohexanol, il se forme toujours du cyclohexène. Il a cherché les meilleures conditions de rendement en éther.

En chauffant vers 100° le mélange alcool-acide en présence de 4 % d'acide sulfurique, les acides gras lui ont donné d'assez bons rendements. Mais, en appliquant la méthode à l'acide benzoïque, il n'a pas obtenu trace d'éther. Il a préparé, par contre, le phénylpropionate de cyclohexyle avec d'assez bons rendements.

J'ai obtenu le cinnamate de cyclohexyle avec des rendements de 35 à 40 % en chauffant une heure à 100° le

(1) C. R. 175, 170 et 1254.

mélange d'acide cinnamique et d'un excès de cyclohexanol en présence de 3 % d'acide sulfurique.

Il se présente sous forme d'un liquide oléagineux dont voici les constantes :

Il bout à 207-208°, sous 23$^{m}/^{m}$.

$$D\frac{18}{4} = 1{,}0601 \qquad N\frac{17}{D} = 1{,}5621$$

Analyse : 0 gr. 336 de substance ont donné 0 gr. 2325 d'eau et 0 gr. 9621 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $C^{15}H^{18}O^{2}$
H . . .	7,82	7,68
C . . .	78,11	78,26

PHÉNYLPROPIONATE DE CYCLOHEXYLE : Par hydrogénation du cinnamate de cyclohexyle dans l'acide acétique, on obtient, avec 90 % de rendement, le corps décrit par SENDERENS, distillant à 190° sous 22$^{m}/^{m}$.

PHÉNYLPROPIONATE D'ISOBUTYLE : Par hydrogénation du cinnamate d'isobutyle dans l'acide acétique, j'ai obtenu, avec 86 % de rendement, le phénylpropionate d'isobutyle, dont voici les constantes.

Il bout à 140-141° sous 15$^{m}/^{m}$:

$$D\frac{13}{4} = 0{,}9813 \qquad N\frac{13}{D} = 1{,}4851$$

Analyse : 0 gr. 2875 de substance ont donné 0 gr. 1997 d'eau et 0 gr. 8051 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $C^{13}H^{16}O^{2}$
H . . .	7,72	7,84
C . . .	76,38	76,47

Préparation de l'acide β méthylcinnamique.

$$C^6H^5 - C(CH^3) = CH - CO^2H$$

Historique : Schræter (1) l'a préparé par condensation de l'acétophénone et de l'acétate d'éthyle halogéné avec le zinc ou le magnésium. Il a obtenu les meilleurs rendements avec le magnésium et l'iodacétate d'éthyle en solution dans la benzine.

Après décomposition de la combinaison métallique, déshydratation, distillation sous vide et saponification de l'éther éthylique ainsi obtenu, il sépara l'acide fondant à 38°.

Le schéma suivant indique la succession des opérations :

$$CH^3COC^6H^5 + IMgCH^2CO^2C^2H^5 = C^6H^5(OMgI)(CH^3)CH^2CO^2C^2H^5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C^6H^5(DH)(CH^3)CH^2CO^2C^2H^5 \longrightarrow C^6H^5(CH^3)=CHCO^2C^2H^5 \longrightarrow$$

$$C^6H^5(CH^3)=CH-CO^2H$$

Quelques années plus tard, Schræter (2) indique que la déshydratation de l'alcool tertiaire qui, normalement, a lieu dans la distillation sous vide, ne s'est pas produite dans plusieurs expériences.

---

(1) *Ber.* 37, 1090 (1904).
(2) *Ber.* 40, 1593 (1907).

Rupe et Busolt (1) prétendent obtenir de meilleurs rendements que Schræter en employant le zinc et le bromacétate d'éthyle.

Schræter dément ces résultats (2).

Tiffenau (3) avait signalé la formation de deux acides β méthylcinnamique dans l'action du CO^2 sur le magnésien de l' α méthyl ω bromostyrolène, l'un fondant à 98° et l'autre à 129°.

Tout récemment, Stœrner (4) indique le procédé par le zinc et le bromacétate d'éthyle. Il opère la deshydratation par l'oxychlorure de phosphore et obtient un rendement de 50 % en acide.

En exposant cet acide, en solution dans la benzine pendant trois jours, aux radiations d'une lampe à vapeurs de mercure, il a obtenu la forme allo, fondant à 131°5.

L'acétophénone, qui devait servir à la condensation, a été obtenue en partant du chlorure d'acétyle, préparé lui-même à partir de l'acide acétique.

J'exposerai donc successivement la préparation du chlorure d'acétyle, de l'acétophénone et ensuite celle de l'iodacétate et du bromacétate d'éthyle, en terminant par l'étude de la condensation et la préparation des éthers méthylique, éthylique et des produits d'hydrogénation.

Préparation du chlorure d'acétyle : Le procédé classique consistant à faire réagir le pentachlorure de phosphore, ou mieux, l'oxychlorure (la réaction est moins violente) sur l'acétate de soude fondu, donne de mauvais

(1) *Ber.* 40, 4537.
(2) *Ber.* 41, 5.
(3) C. R. 138, 985 (1904).
(4) *Ber.* 50, 959.

rendements, par suite de la formation d'anhydride qu'on peut diminuer, en ajoutant le sel de sodium par petites portions, mais qu'on ne peut pas supprimer.

J'ai obtenu de bons rendements en remplaçant l'acétate de soude par l'acide acétique exempt d'eau.

Mode opératoire : Dans un ballon contenant un excès d'oxychlorure de phosphore, surmonté d'une ampoule à brome et d'une colonne à rectifier, on fait tomber goutte à goutte la quantité calculée d'acide acétique. Le ballon est chauffé au début vers 100°, au bain de paraffine, et la réaction s'amorce d'elle-même ; elle se poursuit très régulièrement, la température du bain étant maintenue à 80°. Les températures de l'ébullition de l'oxychlorure de phosphore (105°) et du chlorure d'acétyle (55°) sont assez différentes pour qu'on ne risque pas d'entraîner de vapeurs d'oxychlorure.

Le thermomètre de la colonne se maintient pendant toute l'opération entre 45°-50°. Cet abaissement du point d'ébullition est dû à la présence, dans l'appareil, d'une atmosphère d'acide chlorhydrique que contient toujours l'oxychlorure.

On peut, en opérant ainsi, obtenir de grandes quantités de produit pur, avec un rendement de 75 %.

Préparation de l'acétophénone : Il a été obtenu par la réaction de Friedel et Crafts, en condensant le chlorure d'acétyle et la benzine en présence de chlorure d'aluminium :

$$CH^3COCl + C^6H^6 = CH^3COC^6H^5 + HCl$$

Bouvault (1) décrit un procédé lui ayant donné des rendements de 80-90 %. En opérant comme l'indique

(1) *Bull.* 1, 1020 (1897).

l'auteur, en faisant varier la vitesse d'écoulement du chlorure d'acétyle sur laquelle il ne donne pas de précision, soit en laissant la réaction s'emballer, soit, au contraire, en refroidissant pour en ralentir l'allure, dans tous les cas j'ai obtenu une grande quantité de résines, et les rendements ne dépassaient pas 30 %.

Verley (1) montre la difficulté d'obtenir les cétones par la réaction de Friedel, telle que l'indique Bouvault. Il opère à basse température et sous pression réduite pour empêcher la formation de résines.

J'ai employé un procédé analogue :

On amorce la réaction à basse température (20° environ) et on maintient pendant toute la durée de l'opération le thermomètre plongé dans le mélange, entre 15 et 20°. Il suffit de refroidir extérieurement par de la glace. Une trompe à eau, produisant une dénivellation de quelques centimètres de mercure, aspire l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation.

Le chlorure d'acétyle, ajouté goutte à goutte, est dilué dans son volume de benzine pour éviter tout échauffement local. Les proportions des corps employés sont les suivantes :

Une molécule de chlorure d'aluminium pour une molécule de chlorure d'acétyle et quatre à cinq molécules de benzine. Dans ces conditions, les rendements en produit rectifié atteignent 60-65 % E" = 199°.

Préparation de l'iodacétate d'éthyle : Il est obtenu sans difficulté, en déplaçant dans le chloracétate d'éthyle le chlore par l'iode à l'aide de l'iodure de potassium.

---

(1) *Bull.* 35, 533.

On fait digérer, pendant plusieurs heures, à la température de 45-50°, un mélange de chloracétate d'éthyle et d'iodure de potassium pulvérisé, en présence d'alcool. On chasse ensuite l'alcool, lave à l'eau et distille l'ester obtenu sous pression réduite. Il passe à 75-78° sous 16 m/m.

Préparation du bromacétate d'éthyle : J'ai essayé de fixer directement le brome additionné de sulfure de carbone sur l'acide acétique (1). Le procédé est peu pratique, car il exige des produits rigoureusement anhydres. En opérant sur le chlorure d'acétyle (2), la réaction donne de meilleurs rendements, mais elle est encore très lente.

J'ai essayé de la catalyser par les radiations d'une forte lampe demi-watt, mais des expériences systématiques ont montré, par des dosages de brome, que la vitesse de fixation n'était pas sensiblement augmentée. Le rendement en chlorure d'acide bromacétique est de 60-65 %, et l'éthérification ultérieure est quantitative.

Le procédé indiqué par Friedel (3), qui consiste à fixer le brome sur l'acide acétique en présence de soufre, a donné des rendements en acide bromacétique de 75 %, mais l'éthérification de l'acide n'étant pas quantitative, les deux méthodes donnent sensiblement les mêmes rendements en bromacétate d'éthyle.

Condensation : Les premières condensations ont été faites par la méthode de Schræter avec l'iodocétate d'éthyle et le magnésium dans la benzine anhydre.

La réaction s'amorce d'elle-même et l'opération est terminée en quelques heures. L'alcool tertiaire se déshydrate

(1) Michael, *J. f. Pr. Ch.* 35, 92.
(2) Kamounikoff, *J. Soc. Ch.* 8e fascicule.
(3) *Bull.* 7, 365, 3e série.

pendant le fractionnement, mais il reste toujours dans le ballon une quantité assez importante de goudrons.

En opérant dans des conditions différentes, soit en laissant aller la réaction, soit en modérant l'allure en chauffant le moins possible, dans tous les cas on observe la formation de ces goudrons et les rendements en acide pur ne dépassent pas 30 %.

Je me suis adressé alors à la méthode indiquée par Rupe et Busolt, avec le zinc et le bromacétate d'éthyle. Avec un premier échantillon de zinc en poudre, même après lavage à l'acide chlorhydrique, la réaction ne voulut pas s'amorcer.

Un échantillon en limaille a donné des rendements en acide de 45 %, et il n'y avait plus trace de goudrons : par contre la réaction s'amorçait plus difficilement qu'avec le magnésium.

En voulant répéter l'expérience avec le même échantillon de zinc, je n'ai pu réussir à amorcer la condensation malgré un chauffage prolongé, l'addition d'iode, d'acide bromacétique et même de magnésium (celui-ci se dissolvait, mais le zinc restait inattaqué).

Devant une réaction aussi capricieuse, j'ai essayé de remplacer le zinc par le couple zinc-cuivre décrit par Glastowne (1) et employé par M. Blaise pour faire ses synthèses de cétones.

Avec ce couple, possédant une activité plus grande, les condensations s'amorcent toujours d'elles-mêmes et les rendements en acide atteignent 45-48 %.

L'acide, purifié par cristallisations dans l'acide acétique, fond à 98°.

---

(1) *J. of. Ch. Soc.*, 1877, 1-561.

Il résulte de ces expériences que, par la méthode de Schræter, la condensation se fait sans difficulté, mais les rendements en acide sont mauvais (30 %).

Par la méthode de Rupe et Busolt, elle s'amorce plus difficilement, mais les rendements atteignent 45 %.

En modifiant la méthode, c'est-à-dire en remplaçant le zinc par le couple zinc-cuivre, la condensation s'amorce aussi facilement qu'avec le magnésium et les rendements sont de 45-48 %.

L'éther méthylique est obtenu avec des rendements de 80 % en chauffant plusieurs heures l'acide avec un excès d'alcool méthylique, en présence d'acide sulfurique. Il fond à 28° et passe à 137° sous 25 $^{m}/_{m}$.

L'éther éthylique obtenu dans la condensation est purifié en passant par l'acide. $E_{12} = 135°\text{-}138°$.

L'acide β phénylbutyrique a été préparé par Schræter (1) en réduisant par l'amalgame de sodium une solution alcoolique d'acide β méthylcinnamique. Il obtenait, après trois jours d'agitation, avec des rendements de 90 %, un acide fondant à 39° et passant à 168° sous 14 $^{m}/_{m}$.

L'hydrogénation, par le noir de platine, de l'acide β méthylcinnamique a fourni, après une heure d'agitation, avec les mêmes rendements, le même corps fondant à 39°, purifié dans l'éther de pétrole.

Le β phénylbutyrate de méthyle obtenu par hydrogénation du β méthylcinnamate de méthyle, avec des rendements de 90 %, bout à 133-134° sous 22 $^{m}/_{m}$.

Le β phénylbutyrate d'éthyle obtenu par hydrogénation du β méthylcinnamate d'éthyle bout à 150° sous 22 $^{m}/_{m}$.

(1) *Ber.*, 40, 1595.

Préparation de l'acide α méthylcinnamique.

$$C^6H^5 - CH = \underset{\displaystyle CH^3}{C} - CO^2H$$

Historique : La première synthèse a été faite par Perkin (1) en 1877. Il chauffait la benzaldéhyde, l'anhydride propionique et l'acétate de soude. Il obtenait un acide fondant à 82°.

En 1880, Conrad et Bischoff (2) reprennent les expériences de Perkin. Ils chauffent le mélange en tubes scellés 24 heures à 150° et obtiennent un acide fondant à 78°.

En le préparant par l'action du sodium sur le propionate de benzyle, il fondait encore à 78°.

En 1885, Slocum (3) chauffe en tubes scellés pendant 42 heures un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde, anhydride acétique et propionate de soude. Il remarque que des traces d'eau diminuent notablement les rendements et favorisent la formation d'acide cinnamique.

Erdmann (4) expose une technique dispensant de la préparation de l'anhydride propionique en chauffant un mélange de propionate de soude et de chlorure de benzylidène. L'acide fondait à 78°.

Raikow (5) a montré l'existence de deux formes cristallines à points de fusion différents (aiguilles F = 74° et

(1) *J. of. Ch. Soc.*, 1877, 1, 391.
(2) *Lieb. Ann.*, 204, 189.
(3) *Lieb. Ann.*, 277, 57.
(4) *Lieb. Ann.*, 227, 248.
(5) *Ber.*, 20, 3397.

tables F = 82°) qu'il n'a pu séparer que mécaniquement. La forme F = 78° est un mélange des deux.

Edeleano (1) a préparé l'acide cinnamique en chauffant la benzaldéhyde avec un mélange de chlorure d'acétyle et d'acétate de soude. Il a obtenu de très bons rendements.

En remplaçant le chlorure d'acétyle par le chlorure de butyrile, il a obtenu l'acide phénylangélique avec de moins bons rendements, car il se forme toujours un peu d'acide cinnamique difficile à séparer.

Ce dernier procédé me parut le plus intéressant parce qu'il dispense de la préparation de l'anhydride qui, pour les acides supérieurs, devient difficile.

Je l'ai appliqué à la préparation de l'acide α méthylcinnamique en modifiant un peu la méthode, c'est-à-dire en remplaçant l'acétate de soude par le propionate de soude.

Je partais donc du mélange : benzaldéhyde + chlorure de propionyle + propionate de soude.

Nous allons voir successivement la préparation de l'acide propionique, du chlorure de propionyle, l'étude de la condensation, la préparation des éthers méthylique et éthylique, de l'acide α méthylcinnamique et leurs produits d'hydrogénation.

Préparation de l'acide proprionique : J'ai employé la méthode d'oxydation de l'alcool propylique, par le permanganate alcalin, indiquée par Fournier (2). Mais l'usage du permanganate en solution nécessitant des récipients volumineux, même en opérant sur de faibles

(1) *Bull.*, 3e série, 3, 191.
(2) *Bull.* 1909, 5, 920.

quantités, il est préférable de prendre le sel solide finement pulvérisé et passé au tamis 100. On l'ajoute par petites portions au mélange d'alcool et de soude refroidi intérieurement et extérieurement par de la glace, en agitant pour éviter tout échauffement local produisant une oxydation violente qui brûle la molécule d'alcool avec départ d'acide carbonique.

Au bout de quelques heures, l'oxyde de manganèse est essoré et le filtrat évaporé, après s'être assuré qu'il est légèrement alcalin, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'acide libre.

Le propionate de soude est ensuite décomposé par l'acide sulfurique et l'acide propionique est obtenu avec un rendement de 65-70 %.

Préparation du chlorure de propionyle : Il a été obtenu par le procédé qui a fourni le chlorure d'acétyle, c'est-à-dire par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide propionique.

Les points d'ébullition de $POCl^3$ (105°) et du chlorure de propionyle (80°) sont encore assez différents pour permettre une séparation avec une bonne colonne.

Le rendement varie de 60 à 65 %.

Condensation : On chauffe pendant 12 heures à 150°, au bain de paraffine, le mélange de benzaldéhyde, chlorure de propionyle et propionate de soude en faisant communiquer le réfrigérant ascendant de l'appareil avec un tube desséchant pour empêcher l'introduction d'humidité qui fait baisser notablement les rendements.

On sature le produit de la réaction par du carbonate de soude et on obtient à chaud une solution homogène que l'on décompose directement par l'acide chlorhydrique

sans avoir besoin de passer par le sel de baryum comme l'indiquent les auteurs. Une huile surnage qui prend en masse par refroidissement. Les impuretés (benzaldéhyde et phénylpropylène qui se forment en petite quantité) sont liquides et s'éliminent par essorage. Après une ou deux cristallisations dans l'éther de pétrole on obtient l'acide pur fondant à 78° avec un rendement de 65 %.

L'ÉTHER MÉTHYLIQUE est obtenu avec les rendements de 78 % en chauffant plusieurs heures l'acide avec un excès d'alcool méthylique, en présence d'acide sulfurique.

Il fond à 39° et bout à 254° sous la pression ordinaire.

L'ÉTHER ÉTHYLIQUE obtenu par le même procédé, avec les mêmes rendements, bout à 143° sous 13 m/m.

L'ACIDE PHÉNYLISOBUTYRIQUE est obtenu avec des rendements de 85 % par hydrogénation de l'acide α méthylcinnamique.

Il fond à 37° et bout à 160° sous 17 m/m.

LES PHÉNYLISOBUTYRATES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE sont obtenus avec des rendements de 85° par hydrogénation des α méthylcinnamates de méthyle et d'éthyle.

Préparation de l'acide α β diméthylcinnamique

$$C^6H^5 - \overset{|}{C} = \overset{|}{C} = CO^2H$$
$$\quad\quad CH^3 \quad CH^3$$

Il a été obtenu ces dernières années par RUPE (1) en condensant par le zinc, en milieu benzénique, l'acétophénone et le bromopropionate d'éthyle. Il obtint des rendements de 30 à 35 %.

(4) *Ber.* 47, 68 (1914).

L'acide se présente sous forme d'une huile qui cristallise quelquefois en partie, après plusieurs jours.

La partie huileuse est une forme liquide qui, distillant sous un vide de 10-12 $^{m}/_{m}$, se décompose avec dégagement de CO^2.

J'ai obtenu l'acide, par cette méthode, sous la forme liquide, avec des rendements de 25 à 30 %, en remplaçant le zinc par le couple zinc-cuivre.

Je l'ai purifié en formant le sel de sodium.

L'ACIDE β PHÉNYL DIMÉTHYL α β PROPIONIQUE a été obtenu avec des rendements de 75 %, par hydrogénation de l'acide α β diméthylcinnamique. C'est l'acide décrit par RUPE (1) et fondant à 137°.

(1) *Ber.* 47, 68 (1914).

CHAPITRE IV

APPLICATION DES MÉTHODES AUX ACIDES CINNAMIQUES ET LEURS ÉTHERS

Nous venons de voir que, dans l'hydrogénation du couple pinène-acide cinnamique, la nature du solvant fait varier le partage de l'hydrogène, tandis que la qualité et la quantité de platine sont sans influence.

Les éthers de l'acide cinnamique ont donné les mêmes résultats. Voici, en effet, une expérience sur le couple pinène-cinnamate de méthyle : 4 gr. 8 cinnamate de méthyle + 4 gr, α pinène en présence de 1 gr. de platine.

SOLVANT	ROTATION	POURCENTAGE d'éther hydrogéné
80 cm³ d'acide acétique	4°10	61
80 cm³ d'acétate d'éthyle.	4 44	78
80 cm³ d'alcool	4 38	75

La rotation initiale $\alpha_{578} = + 5°28$.

La rotation finale, quand on hydrogène complètement le mélange, $\alpha_{578} = + 2°12$.

J'ai fait alors deux séries d'hydrogénation d'un mélange de pinène et de différents éthers cinnamiques dans deux

solvants : l'acide acétique et l'alcool purifiés par agitation préalable en présence de platine.

Les mesures de rotation sont faites après fixation de la moitié du volume d'hydrogène.

Pour rendre, dans chaque série, les résultats comparables, j'ai employé un platine homogène et un même échantillon d'α pinène.

1re Série : 0 gr. 5 de platine au fer dans 80 cm³ *d'acide acétique*, le mélange des deux corps étant en quantités équimoléculaires.

		ROTATION	% D'ÉTHER hydrogéné
4 g. 8 de cinnamate de méthyle .	+ 4 g. α pinène	4°10'	61 %
4 g. 35 d'acide cinnamique . . .	—	4 8	60
5 g. 1 de cinnamate d'éthyle. . .	—	4	56
5 g. 9 de cinnamate d'isobutyle. .	—	3 46	50
6 g. 7 de cinnamate de cyclohexyle	—	3 26	40

2e Série : 1 gramme de platine au fer dans 80 cm³ *d'alcool.*

		ROTATION	% D'ÉTHER hydrogéné
4 g. 8 de cinnamate de méthyle .	+ 4 g. α pinène	4°48'	80 %
4 g. 35 d'acide cinnamique	—	4 30	71
5 g. 1 de cinnamate d'éthyle. . .	—	4 28	70
5 g. 9 de cinnamate d'isobutyle. .	—	4 26	69
6 g. 7 de cinnamate de cyclohexyle	—	4 12	62

Le volume d'hydrogène fixé était 700 cm³.

La rotation initiale $\alpha = +5°30$ et la rotation finale $\alpha = 2°4$.

Comparaison des éthers méthyliques

		ROTATION	% D'ÉTHER hydrogéné
4 g. 8 de cinnamate de méthyle. .	+ 4 g. α pinène	4°14'	63 %
5 g. 1 de β méthylcinnamate de méthyle .	—	3 36	45
8 g. 1 d' α méthylcinnamate de méthyle .	—	2 58	26

Comparaison des éthers éthyliques

		ROTATION	% D'ÉTHER hydrogéné
5 g. 1 de cinnamate d'éthyle. . . .	+ 4 g. α pinène	4°4'	58 %
5 g. 5 de β méthylcinnamate d'éthyle	—	3 8	31
5 g. 5 d' α méthylcinnamate d'éthyle	—	2 50	22

L'hydrogénation des éthers méthyliques et éthyliques a été faite dans 80 cm³ d'acide acétique, en présence de 1 gramme de platine.

Comparaison des acides

1. — 1 gramme de platine dans 80 cm³ d'acide acétique.

		ROTATION	% D'ÉTHER hydrogéné
4 g. 35 d'acide cinnamique.	+ 4 g. α pinène	4°2'	57 %
4 g. 7 d'acide β méthylcinnamique .	—	2 58	26
4 g. 7 d'acide α méthylcinnamique .	—	2 50	22
5 g. 1 d'acide α β diméthylcinnamique	—	2 44	19

II. — 1 gramme de platine dans 80 cm³ d'alcool.

	ROTATION	% D'ÉTHER hydrogéné
4g.35 d'acide cinnamique. . . . . + 4g. α pinène	4°18'	65 %
4g.7 d'acide β méthylcinnamique . —	3 10	32
5g.7 d'acide α méthylcinnamique . —	2 50	22
5g.1 d'acide α β diméthylcinnamique —	2 42	18

CONCLUSIONS

Dans la série des éthers cinnamiques, les vitesses relatives d'hydrogénation donnent pour ceux-ci le classement prévu par la théorie de l'empêchement stérique ; mais on peut remarquer que les écarts de vitesse sont très faibles quand on passe d'un éther à l'autre.

Ceci peut s'expliquer facilement par le fait que le groupement alcoyle ne se greffe pas sur le carbone voisin de la double liaison, mais il en est séparé par la fonction acide. Son action sur la double liaison ne peut donc être qu'assez faible, comme le montre l'expérience.

Quant au classement des acides et de leurs éthers méthyliques et éthyliques, c'est également celui qu'aurait prévu la théorie de MEYER.

L'introduction d'un radical méthyle sur le carbone de la double liaison diminue fortement la vitesse d'hydrogénation, et l'introduction de deux radicaux augmente encore la difficulté.

Il est à remarquer toutefois que le radical méthyle en position α a une plus grande influence qu'en β, ce qui ne paraît pas évident d'après la théorie de MEYER.

J'ai appliqué aux acides la méthode d'empoisonnement par le sulfure de carbone et les résultats obtenus sont les mêmes.

En effet, dans l'acétate d'éthyle, en présence de 1 gramme de platine :

Avec l'acide cinnamique il a fallu 2 mg. de sulfure de carbone
Avec l'acide β méthylcinnamique il a fallu 1 mg. 5 de sulfure de carbone
Avec l'acide α méthylcinnamique il a fallu 1 mg. 2 de sulfure de carbone
Avec l'acide αβ diméthylcinnamique il a fallu 1 mg. 1 de sulfure de carbone

pour obtenir l'arrêt de l'hydrogénation.

En résumé, la fixation de l'hydrogène sur les corps étudiés obéit aux lois de l'empêchement stérique, et leur classement est indépendant de la qualité, quantité de platine et de la nature du solvant employé.

CHAPITRE V

ROLE DE L'OXYGÈNE DANS LA CATALYSE

Le noir de platine n'est pas susceptible de provoquer la fixation de quantités illimitées d'hydrogène. Sa puissance dépend de sa valeur propre et de la nature du corps mis en présence.

On observe souvent, dans l'hydrogénation de certains corps, principalement les aldéhydes et les cétones, lorsque la quantité de platine mise en œuvre est trop faible, un arrêt complet de l'absorption avant que la réduction ne soit terminée.

Or, M. Vavon (1) a montré que ce platine, devenu inactif, *n'a perdu ses propriétés catalytiques que temporairement*. Pour les lui rendre, il décante le liquide, lave le noir à l'éther et le laisse à l'air pendant un jour ou deux.

Il indique également un procédé plus rapide consistant à chauffer le noir à l'étuve vers 180°-200° pendant environ une demi-heure.

M. Vavon a donc mis en évidence l'importance du rôle de l'oxygène de l'air dans l'activité du catalyseur.

(1) Thèse de doctorat. Paris, 1913, p. 22.

Willstaetter (1) explique le rôle de l'oxygène dans la catalyse en supposant la formation avec O^2 et H^2O d'un hydrate de peroxyde du platine bivalent qui, absorbant H^2, passe à l'état tétravalent-instable et devient apte à fixer H^2 sur le corps à réduire.

En même temps une partie du peroxyde est réduite, ce qui explique la fatigue du catalyseur.

A l'appui de cette théorie il a fait des hydrogénations avec un platine pauvre en oxygène et un autre complètement débarrassé d'oxygène.

Le platine appauvri en oxygène par agitation dans l'hydrogène pendant une heure s'est montré actif vis-à-vis des oléfines.

Après agitation de plusieurs heures dans l'hydrogène, un échantillon de platine, mis en présence de benzine, fixa l'hydrogène avec une vitesse très faible; après introduction d'air, la réaction reprit immédiatement avec sa vitesse normale.

Après 30 heures d'agitation en atmosphère d'hydrogène, à la température ordinaire, le platine ne présente plus les réactions du noir : solubilité dans HCl, mise en liberté d'iode de la solution acétique d'iodure de potassium : il est complètement débarrassé d'oxygène.

0 gr. 1 d'un tel platine furent mis par l'auteur en présence de cyclohexène et de benzine dans l'acide acétique. Dans aucun cas, il ne s'est produit d'absorption d'hydrogène.

Voici l'une des expériences :

0 gr. 1 de platine dans 5 cm^3 d'acide acétique agité pendant 33 heures dans l'hydrogène (dont 6 heures à la

(1) B. 54 113. 138 (1921).

température de 50°-60°) furent introduits dans une atmosphère d'azote. On a ajouté 6 gr. 2 de cyclohexène dans 8 cm^3 d'acide acétique.

Après 30 minutes d'agitation, il n'y a pas eu d'absorption.

Après agitation à l'air, l'hydrogénation reprit à la vitesse de 1.085 cm^3 en 30 minutes.

Willstætter arrive donc à la conclusion suivante :

La présence d'oxygène est indispensable à la catalyse.

Skita (1) conteste fortement l'existence d'un peroxyde de platine. S'il existe réellement, il devrait libérer l'iode de l'iodure de potassium, et une hydrogénation en présence de KI devrait toujours être impossible.

En effet, tout l'oxygène actif du peroxyde devrait être utilisé à déplacer l'iode de l'iodure, rendant par suite le catalyseur inactif.

Il opère avec le platine colloïdal et voici l'expérience qu'il donne :

10 gr. de phénol furent mis en présence d'une solution de platine colloïdal contenant 30 cm^3 d'acide acétique, 10 cm^3 de $PtCl^6H^2$ (0 gr. 3 de platine), 10 cm^3 d'une solution de gomme arabique et 20 cm^2 d'HCl.

A la température ordinaire, l'hydrogénation fut terminée après 40 minutes d'agitation.

En répétant l'expérience en présence de 0 gr. 1 d'iodure de potassium il n'y a plus d'hydrogénation à froid, mais à 50° l'absorption reprend et se termine en 6 heures, c'est-à-dire 8 fois plus lentement qu'en absence d'iodure.

---

(1) B. 50, 139 (1922).

On peut supposer qu'il y a, à froid, un empoisonnement partiel du catalyseur, *mais on ne peut admettre la formation d'un peroxyde, puisque, à 50°, l'hydrogénation a été totale.*

Hofmann (1), en étudiant la catalyse du mélange tonnant en présence de platine, signale que ses recherches faites pour observer la présence, pendant la catalyse, d'un hydrate de peroxyde du catalyseur, n'ont donné aucun résultat positif.

Je me suis proposé de vérifier la conclusion de Willstætter, à savoir : la présence indispensable d'oxygène pendant la catalyse.

J'ai pris toutes les précautions nécessaires pour enlever au platine toute trace d'oxygène absorbé ou combiné, non pas en l'agitant dans une atmosphère d'hydrogène, mais en le chauffant dans un courant d'hydrogène.

En effet, en faisant passer un courant très lent d'hydrogène dans un tube contenant un échantillon de platine placé dans une nacelle, on observe déjà à froid la formation de vapeur d'eau, donc élimination d'oxygène. Mais l'opération est lente à froid ; elle est terminée au contraire en quelques heures en chauffant le platine vers 150-160°.

Mode opératoire : L'hydrogène employé est débarrassé de toute trace d'oxygène par barbotage dans plusieurs laveurs à acide pyrogallique, et passage dans un long tube de verre renfermant de la tournure de cuivre chauffé au rouge, suivis d'une colonne desséchante.

On suit l'élimination d'oxygène en observant, à l'extrémité du tube de verre contenant la nacelle chauffée à 150°,

(1) *B.* 55 (1922), 573.

sur une partie rétrécie et fortement réfroidie extérieurement, la condensation de la vapeur d'eau.

L'opération est prolongée une heure environ après disparition de vapeur d'eau et on envoie, en laissant refroidir le platine, un courant lent d'azote débarrassé d'oxygène par le même procédé.

On fait glisser ensuite la nacelle dans la fiole conique pleine d'azote et contenant le corps à hydrogéner en solution dans l'acide acétique débarrassé de son poison par le procédé indiqué au deuxième chapitre et privé d'oxygène par ébullition pendant une heure dans une atmosphère d'azote pur.

Le platine introduit se trouve ainsi noyé instantanément sans avoir pris contact avec l'air.

L'hydrogène emplissant le gazomètre est aussi privé d'oxygène par passage sur le cuivre au rouge et barbotage dans l'acide pyrogallique.

Les expériences suivantes ont été faites en prélevant deux échantillons de 1 gr. de platine homogène.

L'un subissait le traitement de désoxygénation décrit précédemment et comme, dans ce traitement, le platine est chauffé à 150°, le deuxième échantillon fut chauffé à l'air pendant plusieurs heures, à la même température.

Dans les deux cas l'expérience s'effectuait dans le même volume d'acide acétique.

Les résultats sont donc comparables, puisque le seul facteur qui varie est la présence ou l'absence d'oxygène pendant l'hydrogénation.

I. — *4 gr. de cyclohexène* dans 100 cm^3 d'acide acétique + 1 gr. de platine.

Avec le platine ordinaire les 100 cm³ sont fixés successivement en :

50 secondes — 50 — 55 — 55 — 55 — 55 — 55 — 55 — 55 — 55 — Fin

Avec le platine désoxygéné ils sont fixés en :

8 minutes — 17 1/2 — 45 — Arrêt

II. — *5 gr. 5 d'acide cinnamique* dans 100 cm³ d'acide acétique + 1 gr. de platine.

Avec le platine ordinaire les 50 cm³ sont fixés en :

1 min. 1/2 — 1 1/2 — 1 1/2 — 1 1/2 — 2 — 2 — 2 — 2

Avec le platine désoxygéné ils sont fixés en :

18 minutes — 46 — Arrêt

III. — 4 grammes d'acétophénone dans 100 cm³ d'acide acétique + 1 gramme de platine.

Avec le platine ordinaire les 25 cm³ sont fixés en :

5 minutes — 6 — 8 — 10

Avec le platine désoxygéné il n'y a pas eu d'absorption.

La confirmation des résultats de Willstætter ne semble pas absolue, puisque, dans le cas du cyclohexène et de l'acide cinnamique, il y a eu un commencement d'hydrogénation.

Malgré toutes les précautions prises, peut-être restait-il une trace d'oxygène ?

J'ai recommencé l'expérience avec le cyclohexène en employant le procédé de Willstætter pour enlever l'oxygène au platine :

J'abandonne 1 gramme de platine dans une atmosphère d'hydrogène pendant 53 heures de contact, dont

25 heures d'agitation. Ce platine est en suspension dans 10 cm^3 d'acide acétique débarrassé de son poison et de l'oxygène qu'il contient, par agitation préalable dans l'hydrogène en présence de 2 grammes de platine.

L'hydrogène employé a été, lui aussi, débarrassé des traces d'oxygène par le procédé décrit plus haut (acide pyrogallique et cuivre chauffé).

4 grammes de cyclohexène, chauffés à ébullition dans un courant d'azote pur, afin d'éliminer l'oxygène dissous, sont introduits avec une pipette par le tube central de la fiole. Pendant cette opération on fait une chasse d'hydrogène pour que l'air ne puisse s'introduire dans l'appareil. Dans ces conditions, j'ai réussi à fixer 55 cm^3 d'hydrogène, c'est-à-dire un volume plus faible que dans les premières expériences, mais qui n'est cependant pas négligeable.

Conclusions : Il est à remarquer que, dans toutes les expériences qu'il cite, Willstætter employait 0 gr. 1 de platine, tandis que nous avons pris 1 gramme, c'est-à-dire une quantité 10 fois plus forte. Dans le cas où la vitesse d'hydrogénation est très faible avec 1 gramme, peut-être serait-elle négligeable avec 0 gr. 1.

D'autre part, le poison pouvant être contenu dans l'acide acétique employé (or, l'auteur ne dit pas l'avoir purifié) peut avoir une action qui n'est pas négligeable sur 0 gr. 1 de platine et *a fortiori* sur un platine que nous supposons fortement affaibli par l'élimination d'oxygène : en effet, nous avons vu que l'action du poison se fait d'autant plus sentir que la quantité de platine ou son activité est plus faible.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons dire que : *si la présence d'oxygène ne semble pas absolument indispensable pour per-*

mettre au platine de fixer de l'hydrogène sur un corps possédant pour ce gaz une grande affinité, il facilite cependant énormément cette opération.

En présence d'un corps n'ayant qu'une faible activité pour l'hydrogène, le platine privé d'oxygène est totalement inactif.

CONCLUSIONS

En résumé, dans ce travail j'ai montré que :

I. — Le seuil d'hydrogénation, qui apparaît nettement lorsqu'on opère sur un corps quelconque avec des quantités de platine de plus en plus petites, semble disparaître lorsqu'on utilise des solvants purs.

J'ai indiqué le moyen d'avoir un solvant pur au point de vue de la catalyse, c'est-à-dire qui ne contienne pas de poison pour le platine, et j'ai montré que les moyens physiques habituels (distillation fractionnée) ne permettent pas de l'obtenir.

II. — L'étude de l'empoisonnement du platine par le sulfure de carbone permet de comparer l'affinité des corps pour l'hydrogène.

Le platine peut absorber totalement et immédiatement une quantité de CS^2 bien déterminée indépendante du corps en présence ; il peut être ensuite régénéré facilement.

J'ai réussi à réaliser un échantillon de platine d'activité déterminée, capable d'hydrogéner certains corps, alors qu'il est complètement inactif pour d'autres.

III. — La méthode d'hydrogénation en présence d'α pinène donne des résultats plus précis que la méthode d'empoisonnement, pour la comparaison de l'affinité.

IV. — La fixation de l'hydrogène sur les acides cinnamique, α métylcinnamique — β métylcinnamique — α β dimétylcinnamique et leurs éthers obéit aux lois de l'empêchement stérique.

Enfin, j'ai étudié le rôle de l'oxygène dans la catalyse.

Vu et approuvé :
Nancy, le 23 octobre 1923.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
PETIT.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 24 octobre 1923.
Le Recteur de l'Académie de Nancy.
Ch. ADAM,
Membre de l'Institut.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

L'Absorption des Gaz
par le Platine et le Palladium

Vu et approuvé :
Nancy, le 23 octobre 1923.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
PETIT.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 24 octobre 1923.
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM.
Membre de l'Institut.

IMP. LORRAINE, RIGOT ET Cie — NANCY